

8/  

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-236233  
(43)Date of publication of application : 31.08.1999

---

(51)Int.Cl. C03B 20/00

(21)Application number : 10-040766  
(22)Date of filing : 23.02.1998

(71)Applicant : SUMIKIN SEKIEI KK  
(72)Inventor : IBA TOSHIAKI  
YOKOI HACHIRO  
TSUBOTA MOTOYASU  
NISHIYAMA KENJI

---

## (54) PRODUCTION OF QUARTZ CRUCIBLE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a quartz crucible which improves the single crystallization rate and yield of silicon at the time of pulling up a silicon single crystal by melting polycrystalline silicon.

**SOLUTION:** The process for producing the quartz crucible for pulling up the single crystal consisting of an opaque quartz glass layer contg. many air bubbles and a substantially air bubble-less transparent quartz glass layer formed on the inner side of this opaque quartz glass layer, in which a multiphase AC multielectrode arc discharge exceeding 6-phase AC is used as a means for dissolving raw material quartz powder at the time of forming the transparent quartz glass layer on the inner side of the opaque quartz glass layer by forming the raw material quartz powder to a crucible shape in rotating molds, then dissolving the raw material quartz powder and holding the molten raw material quartz under a reduced pressure condition.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236233

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 3 B 20/00

識別記号

F I

C 0 3 B 20/00

H

G

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-40766

(22)出願日 平成10年(1998)2月23日

(71)出願人 395006306

住金石英株式会社

兵庫県尼崎市東向島東之町1番地

(72)発明者 射場 俊彰

兵庫県尼崎市東向島東之町1番地住金石英  
株式会社尼崎工場内

(72)発明者 横井 八郎

兵庫県尼崎市東向島東之町1番地住金石英  
株式会社尼崎工場内

(72)発明者 坪田 元康

兵庫県尼崎市東向島東之町1番地住金石英  
株式会社尼崎工場内

(74)代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石英るつぼの製造方法

(57)【要約】

【課題】多結晶シリコンを溶融してシリコン単結晶を引上げる際に、シリコンの単結晶化率および歩留まりを改善する石英るつぼを提供できる。

【解決手段】多数の気泡を含む不透明石英ガラス層と、この不透明石英ガラス層の内側に形成された実質的に無気泡の透明石英ガラス層からなる単結晶引上げ用石英るつぼの製造方法であって、原料石英粉を回転する型内でるつぼ形状に成形したのち、原料石英粉を溶解して、次いで溶融した原料石英を減圧条件で保持することによって前記不透明石英ガラス層の内側に透明石英ガラス層を形成するに際し、原料石英粉の溶解手段として6相交流を超える多相交流多電極アーク放電を用いることを特徴とする石英るつぼの製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】多数の気泡を含む不透明石英ガラス層と、この不透明石英ガラス層の内側に形成された実質的に無気泡の透明石英ガラス層からなる単結晶引上げ用石英るつぼの製造方法であって、原料石英粉を回転する型内であるつぼ形状に成形したのち、原料石英粉を溶解して、次いで溶融した原料石英を減圧条件で保持することによって前記不透明石英ガラス層の内側に透明石英ガラス層を形成するに際し、原料石英粉の溶解手段としてn相交流n電極アーク放電（ただし、n≥6）を用いることを特徴とする石英るつぼの製造方法。

【請求項2】上記原料石英粉の溶解手段が6相交流6電極アーク放電であることを特徴とする請求項1記載の石英るつぼの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多結晶シリコンを溶融してシリコン単結晶を引上げる際に使用される石英るつぼの製造方法に関し、さらに詳しくは、原料石英粉の溶解に多相交流多相電極アーク、例えば6相交流6電極アーク放電を用いる石英るつぼの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体材料に用いられるシリコン単結晶を育成させる方法として種々の方法があるが、なかでもチョクラルスキ法（以下、単に「CZ法」という）が多用されている。このCZ法では、溶融原料であるシリコン融液を収容する容器として、石英るつぼが用いられる。通常、シリコン引上げ用石英るつぼは、天然に産出される水晶若しくは石英を粉碎し、次いで精製して得られた石英を原料粉として、加熱回転成型法で製造される。

【0003】石英るつぼの原料となる石英粉の加熱には、各種の加熱手段が採用されるが、加熱対象物を効率的に加熱できることから、アーク放電による方法が一般的である。例えば、特開平1-148718号公報では、3相交流3電極で構成されるアーク放電装置を用いて、回転式の型内に嵌合された原料石英粉を約2400℃まで加熱して、石英粉を溶融する方法が提案されている。

【0004】シリコン単結晶の引上げに用いられる石英るつぼの製造に際して、多数の気泡を含む石英ガラス層が存在すると、外部の熱源からの石英るつぼ内部への熱伝達を均一にすることができる。また、シリコン融液と直接接触する石英るつぼの内表面層は、単結晶の安定した引上げを確保し、単結晶化率を向上させるために、無気泡性、均一性が要求される。このため、石英るつぼには、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を内層とし、外層として多数の気泡を含む石英ガラス層からなる2層構造のるつぼが採用されている。

【0005】近年、半導体製造工程の効率化の観点か

ら、大口径のシリコン単結晶の育成が要請されるようになってきた。このような要請に対応して、シリコン単結晶引上げ用石英るつぼの製造において、大口径単結晶の育成に適合する製造技術の確立が急務になっている。引上げ時の安定した単結晶化を前提とした石英るつぼの大口径化技術の確立には、前述の原料石英粉を安定して加熱溶融することができる加熱源の開発が必要になる。

【0006】先に提案された3相交流3電極のアーク放電装置を用いて溶融する方法では、放電されるプラズマアークは比較的小さく、大口径の石英るつぼを製造するようになると、るつぼ型の内部で電極を移動させる必要がある。電極の移動にともなってアーク放電が不安定になるのを防ぐため、種々の制御が施されるが、完全にアーク放電の不安定化を防止するのは困難である。このため、不安定なアーク放電に起因して、石英るつぼの外径、肉厚寸法が不均一になり、石英るつぼの内側に形成される透明石英ガラス層の気泡含有率にバラツキが生じることになる。

【0007】シリコン融液と直接接触する石英るつぼの内表面層に気泡が存在すると、気泡体積の膨張にともなってるつぼ側壁の剥離を促し、または内表面層がシリコン融液に浸食されて開泡状態になり、気泡中の不純物ガスが融液中に混入して、引上げられるシリコンの単結晶化を阻害することになる。したがって、石英るつぼの寸法が均一でなく、透明石英ガラス層の気泡含有率が不安定であると、引上げられるシリコン単結晶の歩留まりが著しく低下するという問題が発生する。

【0008】一方、るつぼ型内部での電極の移動を極力抑制するため、所定の高熱量が得られるように放電電流を増大させると、電極1本当たりの出力が極端に増大する。このとき、電極材としてカーボンを使用しているので、出力の極端な増大にともなって過大なアーク放電を発生し、その放電の衝撃で電極棒からカーボンが飛散する場合がある。カーボン飛散を生じると、これが石英るつぼの表面に落下してるつぼ表面を汚染することになるので、シリコン単結晶の引上げ時の歩留まりを低下させる要因となる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、シリコン単結晶の引上げに用いられる石英るつぼの大口径化技術の問題に鑑みてなされたものであり、るつぼ型に充填された原料石英粉を安定して加熱溶融することができる加熱源を開発して、石英るつぼの寸法を均一にし、さらに不透明石英ガラス層の気泡含有率を安定して低減するとともに、るつぼ表面の汚染を防止し、引上げ時の単結晶化を向上させる石英るつぼの製造方法を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、加熱回転成型法でるつぼを製造する

際に、回転するつぼ型に充填された原料石英粉を安定して、均一に加熱溶融することができる加熱源として、アーク放電装置の出力を大きくするだけでなく、電源交流の相数を増加して電極間に複数のアークを同時に発生させることができる、6相交流を超える多相交流多相電極アーク放電装置に着目して種々の検討を行った。その結果、多相交流多相電極アーク放電（以下、必要ある場合には「n相交流n電極アーク放電」という）に関して、次の(1)～(3)の知見を得ることができた。

【0011】(1)成型された原料石英粉を加熱溶解する際に、加熱源として多相交流多相電極アークを用いることによって、極めて高密度で、かつ高温のプラズマアークを発生させることができる。

【0012】図1は交流電極アーク放電における交流電圧の電位と位相の関係を示す図であり、同(a)は6相交流6電極アーク放電の場合を、(b)は3相交流3電極アーク放電の場合をそれぞれ示している。さらに、図2および図3はそのときの各位相における電極間に発生するアーク電流の変化状況を説明する図であり、図2は6相交流6電極アーク放電の状況を、図3は3相交流3電極アーク放電の状況を示している。

【0013】図1に示すように、n相交流n電極アーク放電の場合には、各相における電圧の位相θは $2\pi/n$ ずつされることになる。各相の電極の先端付近に発生するアーク電流は、電位差が存在する電極間の正側から流れ出て負側に流れ込むように発生するが、6相交流6相電極アーク放電の場合には、3相交流3電極アークに比べて、以下に説明するように、極めて高密度にアーク放電させることができる。

【0014】図1(a)に示す6相交流6電極アーク放電の場合に位相θ=0(±2πn)では、放電電流は電位が正側にある5、6電極から、電位が負側にある2、3電極に流れる。このとき、アーク電流は電位傾度の大きな電極に流れやすいため、図2の位相θ=0(±2πn)で示すように、6電極から2電極に流れると同時に、5電極から3電極にも流れる。同様に、位相θ=2π/6(±2πn)では、放電電流は電位が正側にある1、6電極から、電位が負側にある3、4電極に流れるが、アーク電流は電位傾度の大きな電極に流れやすいため、図2の位相θ=2π/6(±2πn)で示すように、1電極から3電極へ、6電極から4電極へ流れる。

【0015】これに対し、図1(b)に示す3相交流3電極アーク放電の場合に位相θ=0(±2πn)においては、放電電流は電位が正側にある3電極から、電位が負側にある2電極に流れる。このときのアーク電流の流れは、図3の位相θ=0(±2πn)で示す通りである。同様に、位相θ=2π/6(±2πn)では、放電電流は電位が正側にある1電極から、電位が負側にある2電極に流れ、図3の位相θ=2π/6(±2πn)で示すように、アーク放電が発生する。

【0016】前記図2および図3は、位相θ=0～2πにおいて、位相θをπ/6ずつずらしたときの電極間に発生するアーク電流の変化状況を示しているが、3相交流3電極アーク放電の場合には、同時に発生する放電電流は1本または2本に留まるのに対し、6相交流6電極アーク放電の場合には、2本または3本が同時に発生している。このようなことから、3相交流3電極アーク放電に比べ、6相交流6電極アーク放電を用いることによって、高密度で、かつ高温のプラズマアークを発生させることができる。したがって、多相交流多相電極アークを用いることによって、いずれの位相においても、高密度で、かつ高温のプラズマアークを電極間に発生できることが明らかである。

【0017】(2)アーク放電で加熱を行う場合、多相交流多電極アークを用いることによって、プラズマ発生領域を拡大させ、大きなプラズマアークを発生させることができるので、加熱対象物の溶融領域を拡大させることができる。

【0018】さらに、上述したように高密度で、広い領域にわたって加熱溶融することができるプラズマアークが得られることと相まって、大口径のつぼを製造するに際しても、放電カーボン電極を移動させずに、または比較的移動量を少なくして製造することができ、アーク放電を安定させることができる。

【0019】(3)上述の通り、多相交流多電極アークを用いることによって、放電カーボン電極の本数を相数に応じて増加させることができる。このため、電極1本当たりに負荷される電力を分散させることができるので、アーク放電の衝撃を和らげて、放電カーボン電極からカーボンの飛散を防止でき、石英るつぼの表面汚染を回避することができる。

【0020】本発明は、上記の知見に基づいて完成させたものであり、下記の石英るつぼの製造方法を要旨としている。

【0021】すなわち、多数の気泡を含む不透明石英ガラス層と、この不透明石英ガラス層の内側に形成された実質的に無気泡の透明石英ガラス層からなる単結晶引上げ用石英るつぼの製造方法であって、原料石英粉を回転する型内でのつぼ形状に成形したのち、原料石英粉を溶解して、次いで溶融した原料石英を減圧条件で保持することによって前記不透明石英ガラス層の内側に透明石英ガラス層を形成するに際し、原料石英粉の溶解手段として6相交流を超える多相交流多電極アーク放電を用いることを特徴とする石英るつぼの製造方法である。

【0022】本発明において、多相交流多電極アーク放電装置の例として6相交流6電極アーク放電の場合を説明しているが、多相交流多電極はこれに限定されるものではなく、さらに多相であって、例えば、12相交流電源を用いた多電極アーク放電の場合も含まれるものである。

【発明の実施の形態】本発明の石英るつぼの製造方法は、原料石英粉を回転する型内でるつぼ型に成形したのち、原料石英粉を溶解するに際し、原料石英粉の溶解手段として6相交流を超える多相交流多電極であって、n相交流n電極アーク放電を用いることを特徴としている。

【0024】具体的なアーク放電装置の構成としては、n相交流( $n \geq 6$ )を出力するn相交流電源を用いて、正n角形の各頂点には放電カーボン電極が配置される。原料石英粉を加熱溶融する際には、前記のn相交流電源から出力されるn相交流をその順に放電カーボン電極へ、右回りまたは左回りに印加することで、複数の電極間で同時にプラズマアークを発生させる。このプラズマアークは高密度で、かつ高温度であるから、大口径石英るつぼの加熱熱源として使用することができる。以下に、本発明の効果を、実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【0025】

【実施例】図4は、実施例で石英るつぼを製造する方法を説明する図である。本実施例では、大口径のシリコン単結晶の引き上げに対応するため、加熱回転成型法で口径22インチおよび30インチの石英るつぼを製造した。

【0026】すなわち、図4に示すように、原料石英粉を一定方向に回転するカーボンモールド4のるつぼ型内に充填した後、カーボンモールド4の内部空間に放電カーボン電極1を配して、石英粉の内周面全体を加熱溶融する。さらに放電熱源に応じて電極を移動させる必要がある場合には、電極を移動させて加熱しつつ、真空ポンプ6を作動させて減圧吸引孔5を介して、石英粉内を減圧条件に保持して脱気する。このような工程によって、多数の気泡を含む不透明石英ガラス層2と、この内側に形成された実質的に無気泡の透明石英ガラス層3からなる石英るつぼが製造される。製造における加熱時間、加熱温度、さらに脱気のための真空度等の具体的な条件は、後述するように、るつぼ口径等の製造条件によって適宜定められる。

【0027】(実施例1)粒径100~350μmの原料石英粉の約30kgを、80rpmで回転している口径22インチの石英るつぼ製造用カーボンモールドの型内に充填させてのち、充填された石英粉を所定のるつぼ形状に成形する。次いで、カーボンモールド中心軸上で、底面より約400mm上方の位置に6相交流6電極の先端を設定し、1200kWの電力で6分間通電して石英粉の内周面全体を加熱溶融した。

【0028】電極を移動させることなく、通電中にカーボンモールド側から2分間にわたり減圧、脱気して、石英るつぼの内表面に透明石英ガラス層を形成した。この方法で製造した5個の石英るつぼの底面部、湾曲部および側面部の肉厚並びに透明石英ガラス層の気泡含有率を測定するとともに、石英るつぼの総合評価をするた

め、シリコン単結晶の引き上げを行い単結晶化率を算出した。

【0029】ここで、石英るつぼの底面部とは底面中心から半径の2/3以内の範囲であり、湾曲部とは底面中心から半径の2/3~5/6の範囲とした。また、気泡含有率とは、石英るつぼの透明石英ガラス層の単位体積における気泡占有体積の比率で示され、光学的な検出手段で非破壊的に測定することができる。さらに、単結晶化率は、単結晶で引上げられたシリコンの重量比で表している。これらで測定した結果を表1に示す。

【0030】(実施例2)粒径100~350μmの原料石英粉の約70kgを、70rpmで回転している口径30インチの石英るつぼ製造用カーボンモールドの型内に充填させてのち、充填された石英粉を所定のるつぼ形状に成形する。カーボンモールド中心軸上で底面より約450mm上方の位置に6相交流6電極の先端を設定し、1300kWの電力で13分間通電し石英粉を溶融した。電極を移動させることなく、通電中にカーボンモールド側から5分間にわたり減圧、脱気して、石英るつぼの内表面に透明石英ガラス層を形成した。実施例1の場合と同様に、製造した5個の石英るつぼの肉厚および透明石英ガラス層の気泡含有率を測定するとともに、シリコン単結晶の引き上げをおこない単結晶化率を算出した。それらの結果を表1に示す。

【0031】(比較例1)粒径100~350μmの原料石英粉の約30kgを、80rpmで回転している口径22インチの石英るつぼ製造用カーボンモールドに充填させてのち、充填された石英粉を所定のるつぼ形状に成形する。次いで、カーボンモールド中心軸上で、底面より約400mm上方の位置に3相交流3電極の先端を設定し、500kWの電力で約3分間通電して石英粉の内周面全体を加熱溶融した。

【0032】そののち、前記図4に示すように、電極を300mm降下させて、同じ電力で5分間通電し石英るつぼの底面の石英を重点的に加熱した。次いで、電極を150mm横方向に移動すると同時に200mm上方に移動して、同じ電力で5分間通電し石英るつぼの側面部を重点的に加熱した。通電中にカーボンモールド側から5分間にわたり減圧、脱気して、石英るつぼの内表面に透明石英ガラス層を形成した。実施例1の場合と同様に、製造した5個の石英るつぼの肉厚および透明石英ガラス層の気泡含有率を測定するとともに、シリコン単結晶の引き上げを行い単結晶化率を算出した。それらの結果を表1に示す。

【0033】(比較例2)粒径100~350μmの原料石英粉の約70kgを、70rpmで回転している口径30インチの石英るつぼ製造用カーボンモールドに充填させてのち、充填された石英粉を所定のるつぼ形状に成形する。カーボンモールド中心軸上で底面より約450mm上方の位置に3相交流3電極の先端を設定し、500kWの電力で3分間通電して石英粉の内周面全体を加熱溶融した。

【0034】その後、前記図4に示すように、電極を300mm降下させて、同じ電力で10分間通電し石英るつぼの底面の石英を重点的に加熱した。次いで、電極を250mm横方向に移動すると同時に300mm上方に移動して、同じ電力で5分間通電し石英るつぼの側面部を重点的に加熱した。通電中にカーボンモールド側から5分間にわたり減圧、脱気して、石英るつぼの内表面に透明石英ガラス

表 1

試料	肉厚 (mm)			気泡含有率 (%)			単結晶化率 (%)
	底面部	湾曲部	側面部	底面部	湾曲部	側面部	
実施例1 (22インチ)	10.9	11.8	11.9	0.01	0.01	0.01	91
	11.1	12.0	11.7	0.01	0.01	0.01	92
	11.0	11.9	11.8	0.01	0.01	0.01	91
	11.1	12.1	11.8	0.01	0.01	0.01	90
	10.8	12.2	11.7	0.01	0.01	0.01	92
比較例1 (22インチ)	11.4	12.9	9.8	0.01	0.02	0.10	91
	8.8	14.8	9.6	0.01	0.03	0.30	82
	9.8	15.2	10.0	0.01	0.01	0.20	61
	9.9	15.7	9.5	0.01	0.02	0.10	90
	10.1	13.2	9.0	0.01	0.05	0.40	72
実施例2 (30インチ)	12.2	15.8	11.9	0.01	0.01	0.01	86
	12.2	16.0	12.0	0.01	0.01	0.01	85
	12.1	15.9	11.8	0.01	0.01	0.01	85
	12.1	16.1	11.8	0.01	0.01	0.01	87
	12.3	15.8	11.9	0.01	0.01	0.01	88
比較例2 (30インチ)	11.4	17.9	9.6	0.01	0.05	0.15	31
	8.8	18.8	9.0	0.01	0.06	0.20	52
	9.8	16.2	8.5	0.01	0.10	0.60	56
	9.9	15.7	8.8	0.01	0.07	0.41	40
	10.1	14.2	9.0	0.01	0.12	0.51	52

【0036】(実施例と比較例の対比) 表1の結果から明らかなように、6相交流6電極アーク放電を用いた実施例1、2では、石英るつぼの底面部、湾曲部および側面部のいずれの部分においても肉厚は均一に製造されている。また、透明石英ガラス層の気泡含有率の測定結果に示すように、実施例1、2では、いずれも0.01%であり、実質的に無気泡状態であることが分かる。

【0037】上記のように、優れた特性を有する石英るつぼを用いて、シリコン単結晶の引上げを行うと、るつぼ口径22インチの場合には、比較例1では単結晶化率が61%～91%とバラツキが大きいのに比べ、実施例1では90%～92%と非常に安定している。また、るつぼ口径30インチの場合には、比較例2では単結晶化率が31%～56%と低い値であり、かつバラツキが大きいのに比べ、実施例2では85%～88%と高水準で、安定していることが分かる。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の石英るつぼの製造方法によれば、るつぼ型に充填された原料石英粉を安定して加熱溶融することができるので、石英るつぼの寸法を均一にし、さらに不透明石英ガラス層の気泡含有率を安定して

層を形成した。実施例1の場合と同様に、製造した5個の石英るつぼの肉厚および透明石英ガラス層の気泡含有率を測定するとともに、シリコン単結晶の引き上げを行い単結晶化率を算出した。それらの結果を表1に示す。

#### 【0035】

#### 【表1】

低減し、実質的に無気泡とでき、しかもるつぼ表面の汚染を防止できるので、引上げ時の単結晶化を向上させ、単結晶の歩留まりを大幅に改善することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】交流電極アーク放電における交流電圧の電位と位相の関係を示す図である。

【図2】6相交流6電極アーク放電での各位相における電極間に発生するアーク電流の変化状況を説明する図である。

【図3】3相交流3電極アーク放電での各位相における電極間に発生するアーク電流の変化状況を説明する図である。

【図4】実施例で石英るつぼを製造する方法を説明する図である。

#### 【符号の説明】

1：放電カーボン電極

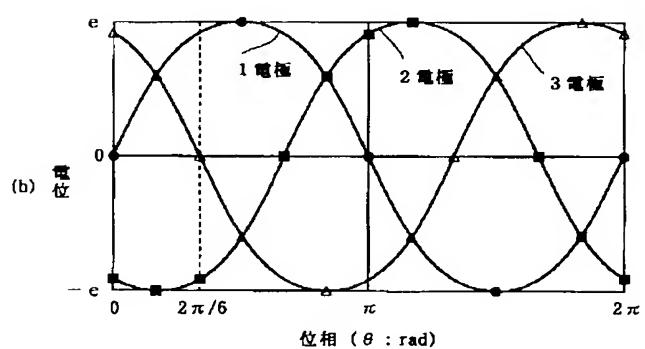
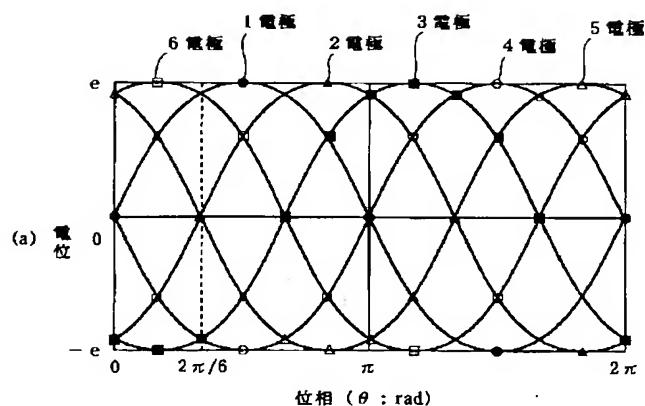
2：不透明石英ガラス層

3：透明石英ガラス層

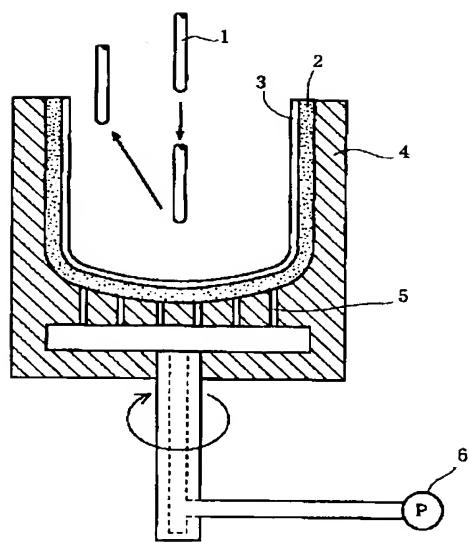
4：カーボンモールド

5：減圧吸引孔、 6：真空ポンプ

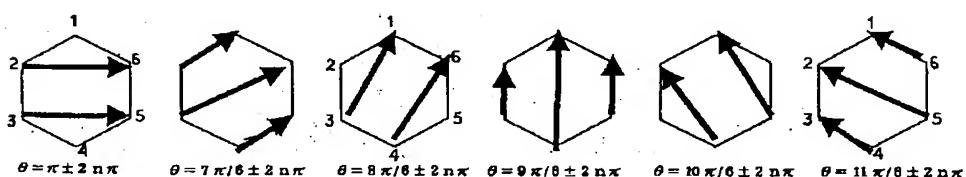
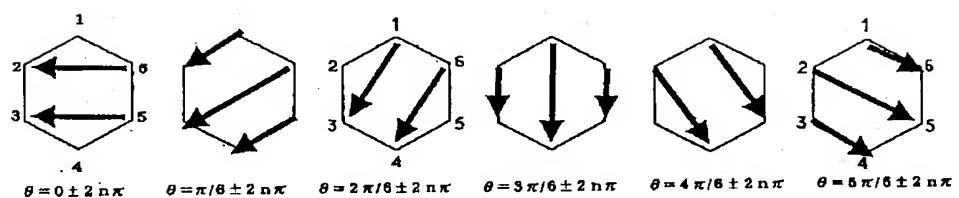
【図 1】



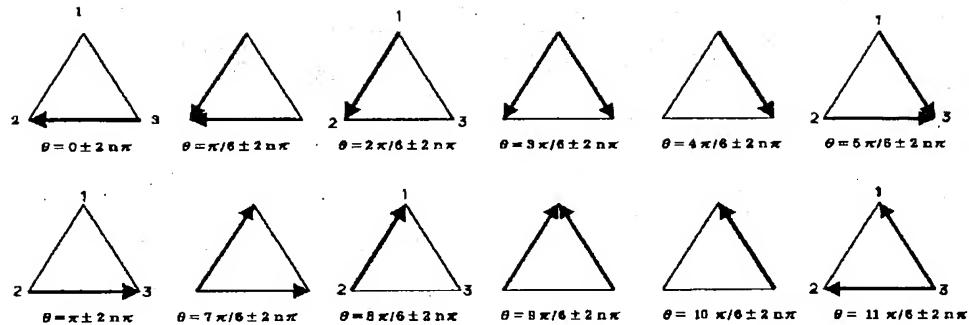
【図 4】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 西山 建二

兵庫県尼崎市東向島東之町1番地住金石英  
株式会社尼崎工場内